

## JP 57083570

4/9/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.  
003506022  
WPI Acc No: 1982-54001E/198226

Coloured pencil lead prodn. - by extrusion moulding a compsn. contg.  
boron (cpd.), reacting with nitrogen at high temp. and charging with ink

Patent Assignee: PILOT PRECISION KK (PILO-N)  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

### Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 57083570	A	19820525	JP 80159043	A	19801111	198226 B
JP 89007113	B	19890207				198909

Priority Applications (No Type Date): JP 80159043 A 19801111

### Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 57083570	A		4		

### Abstract (Basic): JP 57083570 A

Coloured lead is produced by extrusion-moulding (1) a compsn. contg. at least boron and/or boron cpd., allowing the moulding to react with (2) a gas contg. nitrogen or nitrogen and hydrogen at high temp., and thereby forming porous sintering prod. whose skeleton comprises the cpd. consisting mainly of boron and nitrogen, and charging ink into the pore of the porous sintering prod.

Boron cpd. includes borax, boron trichloride. (1) may contain hardness-controller (e.g silica alumina), kneading and extrusion-auxiliary agent (e.g. wax, resin), colouring agent. (2) includes e.g. ammonia, urea, melamine, hydrazine. The reaction of moulding with (2) is performed at above 300 deg.C, pref. above 500 deg.C.

Since boron reacts with nitrogen at high temp. to form boron nitride, a sintering binder is not used, and then the small Mohs hardness (1-2) and excellent lubricity of boron nitride are not impaired. The prod. is used as a lead for pencils and automatic pencils.

Title Terms: COLOUR; PENCIL; LEAD; PRODUCE; EXTRUDE; MOULD; COMPOSITION;  
CONTAIN; BORON; COMPOUND; REACT; NITROGEN; HIGH; TEMPERATURE; CHARGE; INK

Index Terms/Additional Words: BORON; NITRIDE

Derwent Class: G02

International Patent Class (Additional): C09D-013/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): G02-A04

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-83570

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 13/00

識別記号  
1 0 2  
1 0 4

庁内整理番号  
6609-4 J  
6609-4 J

④ 公開 昭和57年(1982)5月25日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 色鉛芯およびその製造法

⑰ 発明者 伊藤晴夫

藤沢市大庭3810番地西部団地 3

— 5 — 55 — 1

⑮ 特 願 昭55-159043

⑯ 出 願 昭55(1980)11月11日

⑰ 発明者 小嶋丈治

平塚市大神1791-2 番地

⑰ 出 願 人 パイロットプレジジョン株式会  
社

平塚市田村1667番地

明 細 書

1 発明の名称

色鉛芯およびその製造法

2 特許請求の範囲

1. (i) 少なくとも硼素と窒素からなる化合物を骨格とした多孔質焼結体と、(ii) その多孔質焼結体の気孔中に充填されているインキとから構成されている色鉛芯。
2. 少なくとも硼素および／あるいは硼素化合物を含有する組成物を押し出し成形し、窒素あるいは窒素と水素を含有する気体と高温で反応させて、少なくとも硼素と窒素からなる化合物を骨格とした多孔質焼結体を作成し、次にこの多孔質焼結体の気孔中にインキを充填することを特徴とした色鉛芯の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、従来の色鉛芯とは全く異なるものであり、種々の特徴を有した画期的な色鉛芯、およびその製造法に関するものである。

すなわち本発明の要旨は次の通りである。

1. (i) 少なくとも硼素と窒素からなる化合物を骨格とし、耐溶性に優れ、曲げ強度の強い多孔質焼結体と、(ii) その多孔質焼結体の気孔中に充填されているインキとから構成されていることを特徴とした色鉛芯。

2. 少なくとも硼素および／あるいは硼素化合物を含有した可塑性の組成物を細線鉛芯状に押し出し成形したのち、さらにこの押し出し芯素材を少なくとも窒素、あるいは窒素と水素からなる雰囲気中に於て高温で反応させることにより、押し出し芯素材の主体に亘つて硼素、窒素からなる化合物を生成せしめた多孔質焼結体の色鉛芯素材を作成し、さらにこの色鉛芯素材をインキ中に浸漬することにより多孔質焼結体の気孔中にインキを充填させ、完成芯とすることを特徴とした色鉛芯の製造法。

従来の色鉛芯は、原料、ワックス類、体質材および水溶性の糊料等を混練し、押し出し成形した後乾燥して完成芯としている。また芯は黒鉛を、芯台材としての粘土あるいは糊剤等と共に混練し、

押出成形したのち高温度で焼成しさらに油を含浸させて完成芯としている。

以上のように従来公知の色鉛芯と蠟芯とは、全く別の技術思想により作成されており、その性能は曲げ強度、耐味、消去性、経時安定性等において蠟芯の方が著成されている。この理由としては、従来色鉛芯がワックス類、樹脂を結合材として用いているのに対し、蠟芯は、粘土あるいは樹脂を焼成し、焼結させて用いているので色鉛芯に比較して2〜3倍あるいはそれ以上の曲げ強度を有しているのである。また従来色鉛芯はワックス類を使用しているために、べとつくような耐味であり、その上消しゴムで簡単に消去できないのである。さらにはワックス類、水溶性の糊料を使用しているために温度、湿度の影響を受け易く塗が膨潤したり曲げ強度が低下したりするので経時的な安定性にも欠けるのである。一方、蠟芯は黒鉛の潤滑性により非常に良好な耐味であり、またその塗層は黒鉛と粘土あるいは樹脂を焼成した焼結体が微粉状で紙面に付着しているので簡単に消し

1-41376)が知られている。これら焼成色鉛芯の技術思想には共通している部分がある。それは、窒化硼素を使用しているということであり、さらには窒化硼素を粘土、リン酸アルミニウム、あるいは樹脂等のように焼成されると焼結する焼着性結合材で焼き固めて作成されているということである。

窒化硼素は外観上白色の粉末であり、黒鉛と同じように六方晶の層状構造を有し、硬度がモース硬度1〜2と小さく、自己潤滑性に優れている。また熱および化学的に安定であるため高温度での焼成によつても変化しないという色鉛芯の素材として優れた特性を有するものである。しかるに熱、化学的安定性のために、窒化硼素粉末相互の焼結は殆どなく、そのため前記公知例のように、窒化硼素を焼き固めるための焼結性結合材は必須条件であり、この焼結性結合材の量あるいは種類により、色鉛芯の耐味、強度が決定されてしまうのである。すなわち、強度を保持しつつ窒化硼素の有する焼成色鉛芯にとつて最も重要な特性であるモ

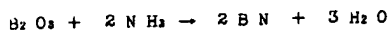
ース硬度1〜2という柔らかさ、良好な潤滑性を十分に生かすことができず、むしろ損われているのが現状であつた。

以上のように従来色鉛芯と蠟芯とを比較してみると諸性能において蠟芯の方が著成されているので、色鉛芯でも蠟芯と同様に焼成を行う製造法が研究されている。たとえば窒化硼素等の耐火粉末と粘土等の粘結材とを混合、成形しついで焼成したのちインキを含浸させたエンピツの芯(特公昭49-34045)、耐熱性糊料および窒化硼素に粘土および/または樹脂類を加えたのち混練、成形、焼成してなる色鉛適用芯材(特公昭49-10861)、沸化黒鉛または窒化硼素と耐熱糊料と水生リン酸アルミニウムとを混練、成形したのち500℃以下の温度で焼成する方法(特開昭51-94325)、窒化硼素と粘土と有機高分子化合物とからなる混練物を押出し成形し、ついで酸化雰囲気中で焼成し、前記有機高分子化合物を除去したのちインキを含浸する方法(特公昭5

1-41376)が知られている。これら焼成色鉛芯の技術思想には共通している部分がある。それは、窒化硼素を使用しているということであり、さらには窒化硼素を粘土、リン酸アルミニウム、あるいは樹脂等のように焼成されると焼結する焼着性結合材で焼き固めて作成されているということである。

本発明者は、長年に亘つて焼成色鉛芯の研究に携わり鋭意検討を積み重ねた結果、焼成色鉛芯にとつて重要である、窒化硼素の優れた特性、すなわちモース硬度1〜2という柔らかさと良好な潤滑性を損うことなく十分に発揮できる方法を見いだしたのである。すなわち本発明の色鉛芯の技術思想の重点は、硼素を含んだ糊状鉛芯状素材を少なくとも道素あるいは道素と水素からなる雰囲気中において、高温度で熱処理を施し硼素と道素とを反応させることにより窒化硼素に変化させ、この反応生成した窒化硼素を糊状鉛芯状素材の主体に亘つて生ぜしめるという考えに基づいたものである。また本発明の色鉛芯は硼素と道素とが高温度で反応し窒化硼素に変化するとともに温度範囲に焼結するのであつて、何等焼結性結合材を必要とせず、前記焼結性結合材を必須条件とする焼成色鉛芯の技術思想とは根本的に発想の異なるものである。

次に具体的な反応例を説明する。解り易いように細線鉛芯状素材として酸化銅素を用い、また高温での雰囲気としてアンモニアを使用した場合には、酸化銅素は一般式



に従つて変化する。この場合の副生成物である水は水蒸気として放出されるので、細線鉛芯状素材は理論的には100%還元銅素に変換される。この反応をさらに詳細に説明すると、細線鉛芯状素材としての酸化銅素がアンモニア雰囲気中で加熱された時に起る最初の反応は、室温から300℃ないしは400℃における細線鉛芯状素材の表面の酸化銅素とアンモニアの解離した窒素と水素との付加反応であり、細線鉛芯状素材の表面に皮膜を形成することである。この皮膜は細線鉛芯状素材の形状を保護し、また細線鉛芯状素材相互の融着を防ぐのに役立つ。次に、300℃ないしは400℃以上の温度において前記した反応式による反応が起り、水は蒸気として気取され細線鉛芯状素材は多孔質の構造となり、より内部へ

の銅素、酸素、窒素および水素間の反応が進行し、正確な構造は不明であるが、銅素および窒素を含む種々の中間体化合物を経過し、最終的には還元銅素に変化すると思われる。以上のように実際に還元銅素に変化するには最低300℃以上の温度が必要であり、好ましくは500℃以上の温度である。

本発明に使用される銅素化合物としては、銅酸等の銅素酸化物およびそれらの銅酸塩である銅砂等、三塩化銅素等の銅素ハロゲン化合物、還元銅素および銅素アミド等の銅素-還元化合物、種々の銅酸塩、有機銅素化合物等が挙げられ、これらを単独又は組合せて用いることができる。さらには本発明の種々の反応段階において主たる中間体化合物も勿論使用することができる。また、銅素および/あるいは銅素化合物を含有した可塑性の組成物を作成する際、上記素材の他に目的に応じて種々の添加剤を任意に添加することができる。例えば、硬度調節剤としてシリカ、アルミナ等のセラミック、又混練助剤、押出助剤としてワック

ス、樹脂、水および有機溶剤等、あるいは着色材、さらには反応促進剤等が挙げられる。

また上記可塑性の組成物を押出成形して細線鉛芯状素材を作成し、最終組成が銅素と窒素となるように気体雰囲気中において、細線鉛芯状素材を高温で反応させるのであるが、この時使用される気体としては窒素あるいは酸素と水素を含有する気体であれば何でもよく例えばアンモニア、炭素、メラミン、ヒドラジン、還元アンモニウム等が挙げられる。この際、これらの物質と導送媒体としてのアルゴン、ヘリウム等の不活性気体とを併用して使用することもできる。また必要に応じて工程の一部として酸化雰囲気中で焼成してもよい。すなわち押出助剤等の有機高分子化合物を加える場合には無酸化雰囲気中で焼成するとこれら有機物の種類によつては黒色の炭素として色鉛芯内部に残留し、色鉛芯としてのインキの結色を防げる結果となる。しかし色鉛芯の中でも暗色系色鉛芯の場合、あるいは炭素の黒色と他の色との混合色を必要とする場合は鉛芯内部に残留している炭素

を除去する必要がないので酸化処理を行なう必要はない。

本発明の多孔質焼結体にインキを充填させる方法としては鉛芯に油を充填させるのと同様の方法を使用することができる。すなわち多孔質焼結体をインキに浸漬することにより気孔中にインキを充填できるが、インキの増生により加圧、微圧、あるいは加圧等の条件下で行なつてもよい。

本発明に使用されるインキとしては、上記したような充填方法で充填できるインキであればよく、例えば染料、顔料等の着色材を有機溶剤、含炭油、アルコール類、炭化水素油、水等に溶解または分散させ、あるいは必要に応じて樹脂、界面活性剤等をさらに添加し製造された通常一般的に使用されているインキ、例えばスタンブインキ、ボールペンインキ、水性筆記用インキ等を用いることができる。次に本発明の実施例を述べる。ただし本発明はこれらに限られる。

#### 実施例1

銅素化合物としての酸化銅素60%と、反応促

造剤としての尿素40%を粉体混合したのち、加熱押出し成形により細線鉛芯状素材を得、この細線鉛芯状素材をアンモニア雰囲気中において1100℃迄昇温し、5時間保持することにより白色の多孔質焼結体が得られた。分析の結果、この白色多孔質焼結体は43%の酸素と55%の窒素から形成され、JIS-S6019の測定法による曲げ強度は21000g/cm<sup>2</sup>であり、その上、良好な潤滑性能を有した色鉛芯素材であつた。この白色多孔質焼結体を青色のサインペンインキの中に浸漬し、常温、常圧で5時間含浸処理を施し、気孔中に青色サインペンインキを充満させて、青色の完成色鉛芯を作成した。

#### 実施例2

硝基化合物としてのBz.Nr.O<sub>2</sub>導体の還元硝基中間体90%を、押出助剤としてのメチルセルロース10%が溶解された水溶液に添加したのち、混練、水分調整を行ない、押出し成形して細線鉛芯状素材を得、この細線鉛芯状素材を窒素雰囲気中において1500℃迄昇温し、2時間保持することにより

10%が溶解されたエタノール溶液に添加、混合しエタノールを蒸発させたのち加熱押出し成形して細線鉛芯状素材を得、この細線鉛芯状素材をアンモニア雰囲気中において800℃迄昇温し、10時間保持することにより白色の多孔質焼結体が得られた。この白色多孔質焼結体を赤色スタンプインキの中に浸漬し60℃、100mmHgの条件で2時間含浸処理を施し、気孔中に赤色スタンプインキを充満させて赤色の完成色鉛芯を作成した。

上記実施例により得られた色鉛芯は、色鉛芯素材が還元硝基で形成されているので還元硝基のもづからかさ、潤滑性が100%発揮できそのため筆味が滑らかで楽らかい筆跡を有する硬れた色鉛芯である。その上、曲げ強度も酸素と窒素とが還元硝基に変化する際強度に焼結されるため約150000～200000g/cm<sup>2</sup>と従来の色鉛芯の2～3倍も強く鉛芯とはとんだ遜色のない良好な特性を有し、さらに消去性に優れた温度、湿度による影響をうけないので経時的安定性にも優れる等、様々な特徴を有する画期的な色鉛芯である。

より黒色の炭素を含む灰黒色の多孔質焼結体が得られた。この灰黒色多孔質焼結体を黒色ボールペン用インキの中に浸漬し、60℃、100mmHgの条件で2時間含浸処理を施し、気孔中に黒色ボールペンインキを充満させて、黒色の完成色鉛芯を作成した。

#### 実施例3

上記実施例2と同様の細線鉛芯状素材をまず酸素雰囲気中において600℃迄昇温、5時間保持し、ついで窒素雰囲気中において1500℃迄昇温し、2時間保持することにより白色の多孔質焼結体が得られた。この白色多孔質焼結体を黒色ボールペン用インキの中に浸漬し、60℃、100mmHgの条件で2時間含浸処理を施し、気孔中に黒色ボールペンインキを充満させて、灰色の完成色鉛芯を作成した。

#### 実施例4

硝基化合物としての硝基50%および還元硝基37%と硬度調節剤としての酸化アルミニウム3%を、押出助剤としてのポリエチレングリコール

以上のように本発明の色鉛芯は曲げ強度が強いので鉛筆芯はもちろんのこと、シャープペンシル用色鉛芯として最適である。また筆跡の色は強く鮮明でありインキの色相を選択することにより任意の色相の色鉛芯が簡単に得られ、さらに色鉛芯素材の色相を調整することにより中間色的な色相も可能であるという利点も有している。

特許出願人 バイロットプレジジョン株式会社